

補助事業番号 2021M-235  
補助事業名 2021年度 CO<sub>2</sub>(下付き文字)溶解膨張液相を利用した物質変換システムの開発 補助事業  
補助事業者名 熊本大学 工学部材料・応用化学科 芳田嘉志

## 1 研究の概要

有機液体のCO<sub>2</sub>(下付き文字)加圧によって形成されるCO<sub>2</sub>(下付き文字)溶解膨張液相(CXL)は、気体反応物の有機液体への溶解を飛躍的に向上する興味深い特性を有しており、従来の多相系反応を加速する新たな触媒反応場として期待される。本研究ではCXL反応場に固体触媒を分散させた特殊反応場を気-固系工業触媒反応に応用し、熱力学平衡の制約を受けることなく高い生産効率で反応を促進する新規触媒反応システムを構築した。反応場は気相、有機液相および固体触媒から成る気-液-固三相系を基軸とし、相間移動現象を利用した同一反応器内における目的生成物の選択的分離技術を導入することによって高難度反応の低温化、高速化を目指したところ、CXLとH<sub>2</sub>(下付き文字)Oを複合した触媒反応場においてH<sub>2</sub>(下付き文字)によるCO<sub>2</sub>(下付き文字)還元反応が進行し、反応場の構成要素であるCO<sub>2</sub>(下付き文字)を直接ギ酸に化学変換することに成功した。本反応は従来高い活性化エネルギーを要することが知られており、常温では困難な反応であることから外部エネルギーを用いない新規な触媒反応システムと言える。

## 2 研究の目的と背景

CO<sub>2</sub>(下付き文字)排出が環境負荷の指標として世界的に認識されて久しいが、排出量削減対策としては地中深くに埋める物理固定や排出権取引などいずれも対処療法的なものが多く、文字通り「臭いものに蓋」がなされている。また水素はCO<sub>2</sub>(下付き文字)を排出しない次世代クリーンエネルギーとして注目されているが、その製造が化石資源の改質反応に依存している以上、エネルギー創出に伴うCO<sub>2</sub>(下付き文字)の排出は避けられない。したがって人間社会の発展と環境保全の両立を実現するためには、高速でCO<sub>2</sub>(下付き文字)を有用化学物質に化学変換する革新的技術の創出が望まれる。

CO<sub>2</sub>(下付き文字)回収・貯留(CCS)の技術進歩によって排出CO<sub>2</sub>(下付き文字)の濃縮工程は低コスト化しており、この高密度CO<sub>2</sub>(下付き文字)を化学変換できれば本質的な排出量削減対策を提案できるだけでなく、CO<sub>2</sub>(下付き文字)の新たな有用炭素資源としての活用が期待できる。これにより炭素循環社会の中で唯一植物の吸収に頼っていたCO<sub>2</sub>(下付き文字)消費を人工的に補完することが可能となり、真の意味での「持続可能な社会」を構築できる。しかしながら化学的に安定なCO<sub>2</sub>の化学変換に大きなエネルギーを要する反応系では、そのエネルギー創出のためにCO<sub>2</sub>が排出されてしまうためにカーボンニュートラルにはならない。そこで本研究では、外部エネルギーを極力用いることなく温和な条件でCO<sub>2</sub>(下付き文字)化学変換を実現する新規物質変換システムの開発を目的とした。

### 3 研究内容 [https://researchmap.jp/7000009596/published\\_works](https://researchmap.jp/7000009596/published_works)

#### C02(下付き文字)溶解膨張液相を利用した物質変換システムの開発

気相、有機液相および固体触媒から成る気-液-固三相系において、C02(下付き文字)加圧によりCXLを形成したのちH2(下付き文字)によるC02(下付き文字)還元を行ったが、生成物は確認されなかった。そこで次に前述した反応場にH2(下付き文字)0相を加えた気-液-液-固四相系において同様の反応を行ったところ、反応後のH2(下付き文字)0相にギ酸の生成を確認した。本反応系の概要を図1に示す。本反応系ではまず気相に存在するH2(下付き文字)がC02(下付き文字)加圧に伴うCXL形成によってCXL相に溶解促進され、CXL相内に分散する触媒上でギ酸に還元される。生成するギ酸またはメタノールはいずれも極性化学物質であることから無極性のCXL相には溶解せず、隣接するH2(下付き文字)0相の強い極性との高い親和性を推進力としてH2(下付き文字)0相に物質移動すると考えられる。この時触媒上の吸着種が除去されることで触媒表面が再生されることでC02(下付き文字)還元が高いターンオーバーで進行すると考えられる。

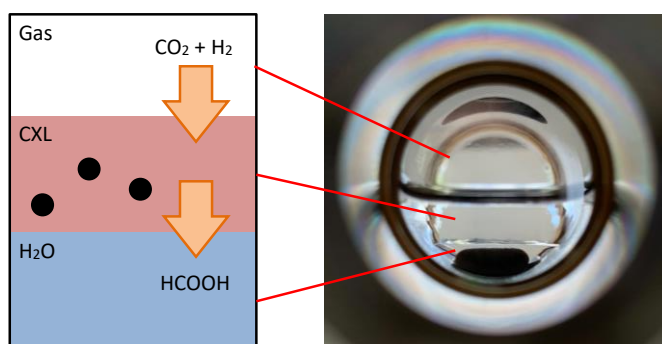


図1 気-液(CXL)-液(H<sub>2</sub>O)-固四相系触媒反応の概略図(右図は相挙動観察画像)

本反応系において種々の有機溶媒をCXLに用いたところ、溶媒の種類によってギ酸生成量が異なった。そこで反応速度に対する溶媒効果を検討した結果、有機溶媒の極性と反応速度に相関が見られ、低極性ほど反応が促進されることが示唆された。また用いる有機溶媒によらず、低温ほどギ酸生成量が増加した。本結果はCXL+H2(下付き文字)0混合反応場におけるC02(下付き文字)還元では外部からの熱エネルギー付与が不要であることを示しており、C02(下付き文字)加圧後に自発的に反応が進行するように反応システムを最適化することで従来よりもはるかに省エネルギーでC02(下付き文字)化学変換が実現可能であることを示唆している。

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究ではH2(下付き文字)によるC02(下付き文字)還元をモデル反応として、CXL相を反応場としてギ酸およびメタノールを生成したのちH2(下付き文字)0相に生成物が物質移動することで反応の連続化に成功した。これにより低温でのC02(下付き文字)化学変換が実現可能となることから、反応システムのさらなる最適化によりC02(下付き文字)排出源において直接C02(下付き文字)を有機液体に変換する新規排出C02(下付き文字)低減技術の開発が期待される。また本反応系ではCXLによる基質ガスの溶解促進とH2(下付き文字)0相による極性生

成物の抽出効果が協奏したことが反応速度向上の要因と考えられ、種々の極性化学物質を目的生成物とする気相反応への応用が期待される。

## 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

研究者はこれまでに高密度CO<sub>2</sub>(下付き文字)を利用した新規触媒反応場の設計に関する研究に携わっており、多官能性芳香族化合物の選択的水素化をモデル反応として超臨界CO<sub>2</sub>(下付き文字)反応場(気-固二相系)やCXL反応場(気-固-液三相系)における共存CO<sub>2</sub>(下付き文字)の影響を解明している。ベンゾニトリル水素化では目的生成物である1級アミンと反応中間体との逐次反応による2級アミンの副生が課題となるが、研究者は反応場にH<sub>2</sub>(下付き文字)の共存とCO<sub>2</sub>(下付き文字)加圧という単純操作を組み合わせることにより99%の1級アミン収率を達成した。これはCO<sub>2</sub>(下付き文字)による反応制御(カルバミン酸形成による逐次反応の抑制)とH<sub>2</sub>(下付き文字)による生成物抽出作用を利用して固体触媒の低い生成物選択性を補完したものであり、触媒化学と化学工学の融合により高難度反応を克服できることを示した。またCXL反応場における固体触媒表面の吸着種観察や、溶解CO<sub>2</sub>(下付き文字)が反応基質に及ぼす電子的相互作用などの物理化学現象について取り組んできた経験から、当該反応場におけるCO<sub>2</sub>(下付き文字)の直接変換が実現可能であると予測していた。そこで今回の研究では、触媒化学的な微視的解釈に加えて反応場全体を巨視的に捉える化学工学的で多角的な視野を持って研究遂行することにより、触媒金属の反応効率向上とCXL+H<sub>2</sub>(下付き文字)混合反応場の物質移動作用を利用した高効率CO<sub>2</sub>(下付き文字)変換に挑戦するに至った。

## 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

### ① 特許

[1] 高極性反応生成物の製造方法(芳田嘉志、町田正人)、整理番号:21034AA11、特願2022-103590、2022.06.28.

### ② 学会発表

[1] 齊堂莉奈, 井上結稀, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人, 「Pd/Cを用いたCO<sub>2</sub>膨張液体におけるCO<sub>2</sub>水素化」, 第130回触媒討論会, 2022年9月20日

[2] 齊堂莉奈, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人, 「CO<sub>2</sub>膨張液体におけるPd系触媒を用いたギ酸合成」, 第59回化学関連支部合同九州大会, 2022年7月2日

## 7 補助事業に係る成果物

### (1) 補助事業により作成したもの

該当しない

### (2) (1) 以外で当事業において作成したもの

該当しない

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 熊本大学（クマモトダイガク）

住 所： 〒860-8555

熊本県熊本市中央区黒髪2-39-1

担 当 者： リサーチ・アドミニストレーター・和田翼（ワダツバサ）

担 当 部 署： 熊本創生推進機構（クマモトソウセイスイシンキコウ）

E - m a i l： t-wada@jim.u.kumamoto-u.ac.jp

U R L： <https://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~lab0/machida/>